

DESIGN OF CARBON DIOXIDE SORBENTS WITHIN THE FRAMEWORK OF THE POTENTIAL ENERGY LANDSCAPE CONCEPT

V.V. Chaban

Yerevan State University, Yerevan 0025, Armenia.

Abstract. This article explores a modern approach to designing carbon dioxide (CO₂) sorbents based on the concept of the potential energy landscape (PEL). The authors analyze the relationship between PEL characteristics and CO₂ sorption efficiency. The article demonstrates how manipulating PEL parameters enables the development of optimized materials with desired sorption properties. The article investigates the influence of the depth and distribution of energy minima on the selectivity, capacity, and kinetics of CO₂ sorption. Various strategies for modifying the PEL, including surface functionalization and the targeted introduction of defects, to achieve the desired sorption characteristics are highlighted. Examples of different types of sorbents, such as MOFs, zeolites, and activated carbons, designed within the framework of the PEL concept. Potential applications of the developed sorbents in carbon capture and storage technologies, as well as the synthesis of chemically valuable products. This review will be of interest to specialists in materials science and energy who are engaged in the development of new sorption materials.

Keywords: carbon dioxide; molecular modeling; sorption; quantum chemistry; potential energy landscape.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ ЛАНДШАФТА ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

В.В. Чабан

Ереванский государственный университет, Ереван 0025, Армения.

Аннотация. В настоящей статье рассматривается современный подход к проектированию сорбентов диоксида углерода (CO_2) на основе концепции ландшафта потенциальной энергии (ЛПЭ). Авторы анализируют взаимосвязь между характеристиками ЛПЭ и эффективностью сорбции CO_2 . Статей демонстрирует, как манипулирование параметрами ЛПЭ позволяет разрабатывать оптимизированные материалы с требуемыми сорбционными свойствами материалов. Исследуется влияние глубины и распределения энергетических минимумов на селективность, ёмкость и кинетику сорбции CO_2 . Обсуждаются различные стратегии изменения ЛПЭ, включая функционализацию поверхности, целенаправленное введение дефектов для достижения желаемых сорбционных характеристик. Приводятся примеры различных типов сорбентов, таких как MOF, цеолиты, активированные угли, проектирование которых осуществлялось в рамках концепции ЛПЭ. Рассматриваются потенциальные применения разработанных сорбентов в технологиях улавливания, хранения углерода, а также синтез химически ценных продуктов. Обзор представляет интерес для специалистов в области материаловедения и энергетики, занимающихся разработкой новых сорбционных материалов.

Ключевые слова: диоксид углерода; молекулярное моделирование; сорбция; квантовая химия; ландшафт потенциальной энергии.

Введение. В условиях перманентно растущей концентрации диоксида углерода (CO_2) в атмосфере и связанных с этим тревожных климатических изменений. – глобальное потепление и подавление отдельных экологических систем – разработка эффективных методов улавливания CO_2 становится все более актуальной задачей [1]. Сложность проблемы фиксации CO_2 обусловлена химическими и физико-химическими свойствами данного сорбата. Уточним, что CO_2 представляет собой крайне низкоэнергетическую химическую структуру, что и обуславливает ее феноменальную термодинамическую устойчивость. Она не может быть эффективно разложена на составные простые вещества, твердотельный уголь и молекулярный кислород. CO_2 не вступает в химические реакции с другими низкоэнергетическими веществами [1]. Например, даже самые энергетически успешные химические взаимодействия CO_2 (с водой и аминами) являются обратимыми. Энтальпийный прирост свободной энергии Гиббса лишь частично компенсирует энтропийный запрет на понижение конформационной свободы молекул сорбируемого газа [2].

Растения и некоторые бактерии используют CO_2 для производства глюкозы, далее преобразуемой в целлюлозу для клеточных стенок, крахмала как формы хранения химической энергии, белков и липидов для ежедневного функционирования живого существа. Термодинамический потенциал физисорбции CO_2 также оценивается как посредственный. В силу отсутствия у молекулы данного газа дипольного момента, ее электростатическое притяжение к частицам потенциальных сорбентов (основаниям Льюиса или стенкам нанометровых пор) оказывается недостаточно сильным. Тогда как эффективное связывание CO_2 едва ли принципиально возможно, многие материалы демонстрируют условно удовлетворительную сорбционную емкость [2-3].

По состоянию на сегодняшний день, к перспективным подходам относятся технологии адсорбции CO_2 твердыми сорбентами и абсорбции жидкими сорбентами [4]. Пористые материалы [5] особенно выделяются среди общей массы благодаря их способности использовать свою высокую площадь поверхности. Для извлечения из этой группы материалов максимальной практической выгоды, необходимо предпринять оптимизацию диаметров доступных пор, равно как и их объема [5-6]. В свою очередь, жидкие сорбенты могут демонстрировать конкурентную производительность вследствие схожих энергий межмолекулярных взаимодействий в парах сорбент-сорбент и сорбент-сорбат. Появляющийся таким образом благоприятный энтальпийный фактор должен численно превосходить неблагоприятный энтропийный фактор. Последний всегда является неблагоприятным в приложениях сорбции газов из-за повышения степени упорядоченности системы, т.е. подавление степеней свободы связанного сорбата [7]. При этом абсолютная эффективность и рейтинг произвольного тестируемого сорбента определяется его способностью селективно связывать CO_2 , а также кинетикой сорбции и десорбции.

В данной обзорной статье рассмотрены основные принципы рационального проектирования сорбентов CO_2 в рамках концепции ЛПЭ, а также приведены примеры удовлетворительных теоретических реализаций этого подхода с целью получения более функциональных материалов. ЛПЭ описывает зависимость потенциальной энергии системы от ее внутренних координат, тогда как исследуемая система состоит из некоторого количества атомов или молекул, задающих принципиально важные свойства материала.

Методика

Концепция ландшафта потенциальной энергии (ЛПЭ) предоставляет мощный инструмент для рационального проектирования сорбентов с заданными свойствами [8-12]. В рамках концепции ЛПЭ все возможные значения потенциальной энергии системы (или иного подходящего

термодинамического потенциала) объединяются единой математической функцией, зависящей от множества внутренних координат системы (рис. 1). Понятие ЛПЭ близко по смыслу концепции фазового пространства с той разницей, что ЛПЭ не оперирует мгновенными значениями импульсов атомов при задании точки в пределах пространства. Как ЛПЭ, так и фазовое пространство являются математическими моделями и не имеют материальных аналогов. Многомерность ЛПЭ не позволяет одновременно визуализировать все его поверхности, однако предполагает механизмы анализа ЛПЭ средствами дифференциального анализа для многомерных функций.

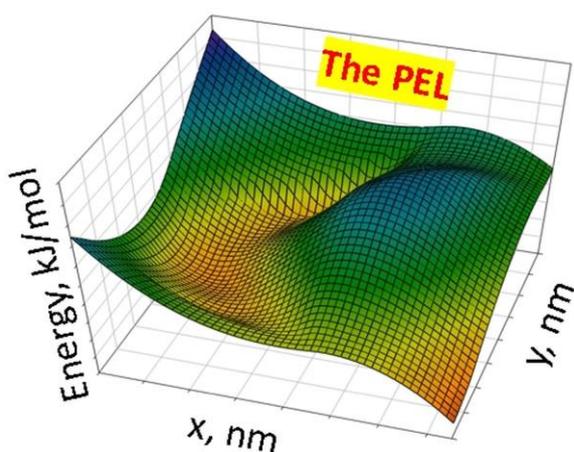


Рис. 1. Модельный ЛПЭ, рассчитанный для малого участка произвольного сорбента CO_2 : x, y – произвольно выбранные линейные направления на многомерной поверхности; «Energy» – полная потенциальная энергия системы; «The PEL» – ландшафт потенциальной энергии.

К теоретическим методам исследования ЛПЭ материала или рабочей системы принадлежит любой математический алгоритм, поддерживающий физически релевантную эволюцию геометрии системы, т.е. изменение ее внутренних переменных в направлении планомерного уменьшения общей энергии z -матрицы. Таковыми являются классическая и *ab initio* молекулярная динамика, Монте Карло Метрополиса, итерационные алгоритмы минимизации сил, действующих на каждый атом в системе и алгоритмы

поиска глобального минимума энергии со стохастическим компонентом, как, например, метод периодической инъекции кинетической энергии [13-16]. Наиболее ценной информацией, предоставляемой последним, является перечень низкоэнергетических стационарных точек. Полученные минимумы потенциальной энергии системы однозначно характеризуют в терминах общей энергии и геометрических параметров (z -матрицы структуры). Общая энергия зависит от приложенного к модельной системе гамильтониана. Разумно выражать данную величину относительно обнаруженного глобального минимума, принадлежащего ЛПЭ. Из числа наиболее релевантных групп модельных гамильтонианов мы бы хотели подчеркнуть следующие три, охарактеризованные ниже.

Во-первых, речь идет о молекулярно-механических гамильтонианах. Они в стандартных случаях применения представляют интегральную потенциальную энергию с помощью суммы независимых уравнений для межатомных кулоновских ($\sim R^{-12}$) и лондоновских сил ($\sim R^{-6}$), а также сил межэлектронного отталкивания ($\sim R^{-12}$). В случае присутствия в системе ковалентных связей должны быть определены уравнения для связей, валентных плоских углов и валентных двугранных углов [17-19]. Данные уравнения задают гармоническую или более сложную зависимости энергии системы от ее текущего отклонения от изначально заданного равновесного значения. Такие потенциалы взаимодействия не подразумевают разрыв и образование ковалентных связей, однако адекватно воспроизводят тепловое движение атомов при адекватно высоких температурах и давлениях [20-23]. Молекулярно-механические потенциалы до сих пор активно используют в биофизических и материаловедческих исследовательских проектах [24], в том числе, в ходе проектирования сорбционных материалов для CO_2 .

Во-вторых, теория функционала плотности (DFT) обеспечивает наилучшее соотношение между точностью передачи электронной структуры материала и стоимостью вычислительного цикла. DFT повсеместно

используется в задачах материаловедения, в том числе и для анализа возможностей улучшения известных ранее сорбентов [14,25-28]. Скрининг возможных направлений улучшения свойств базового материала выполняется путем тестирования ЛПЭ для каждого варианта структурной модификации в терминах термодинамических потенциалов. Особенно часто сканирование ЛПЭ проводится вдоль предполагаемых координат реакции хемосорбции и процесса физисорбции с целью определения активационных барьеров и предпочтительных центров сорбции в случае функционализированного материала.

В-третьих, полуэмпирические гамильтонианы – как выведенные из теории Хартри-Фока, так и основанные на упрощенной теории функционала плотности – предоставляют довольно комфортный баланс между размером системы и длительностью численного расчета [29-32]. Представляется возможным увеличить производительность вычисления на величину более трех порядков ниже, чем в случае методов Хартри-Фока и большинства методов DFT. К сожалению, ни один из полуэмпирических методов не решает проблему увеличения вычислительной стоимости на три порядка при увеличении размера задачи всего в два раза [30]. Из-за сравнительно низкой стоимости расчетного цикла, полуэмпирические гамильтонианы представляют особую важность для изучения ЛПЭ, которой требуется обширное первоначальное сканирование для качественного понимания формы ландшафта [30,33-35].

Определенные свойства ЛПЭ могут быть получены или верифицированы экспериментальными физическими методами [36-40], такими как структурный анализ (XRD, AFM), спектроскопические методы (FTIR, Raman, NMR) и в значительной степени современные электронные микроскопии (REM, SEM, TEM). Измерение теплоты адсорбции посредством техник химической калориметрии позволяет определить энергию связи CO_2 с сорбентом. С другой стороны, измерение изотерм адсорбции позволяет

определить адсорбционную емкость и кинетику адсорбции для более полной параметризации и подтверждения важнейших паттернов на ЛПЭ. Наиболее релевантной философией современного материаловедения является комбинированное использование теоретических и экспериментальных методов. При этом более ресурсоемкая часть отводится методам молекулярного моделирования.

Результаты и обсуждение

Разработка материалов повышенной эффективности для первичной сорбции CO_2 активно практикуется во всем мире. Тогда как некоторые технологии уже стали частью промышленности, например, аминовая промывка [40], многие по-прежнему требуют улучшения и повышения конкурентоспособности [38-41]. Наибольшая же группа методов представляет исключительно академический интерес [21,24,42-45]. Основной причиной сложившегося положения можно считать слишком высокую стоимость предложенных материалов. Систематическая работа по исследованию характеристик ЛПЭ экономически неэффективных материалов способна открыть пути к удешевлению производства последних.

Общеизвестная химия неорганических соединений предполагает, что реакции образования карбонатов могут быть базовым решением. Например, сильные основания – гидроксиды кальция, натрия, калия, лития – действительно показывают неплохие параметры сорбции CO_2 . Стоит также отметить оксиды кальция и железа [1,46]. Оксид железа реагирует с CO_2 и влагой с образованием карбоната железа, эффективно удаляя CO_2 из окружающей среды. Это широко используемый поглотитель в задачах пищевой упаковки и промышленных применениях.

Из числа органических сорбентов необходимо отметить ионные жидкости [7]. Последний термин объединяет большую группу растворителей с очень широким температурным диапазоном жидкого состояния. Благодаря

жидкому агрегатному состоянию сорбента поглощение газа происходит всем его объемом (рис. 2). Многие ионные жидкости образуют водородные связи различной прочности с одним из атомов кислорода CO_2 . Таким образом, возникает сродство между сорбентом и сорбатом [23,47-50].

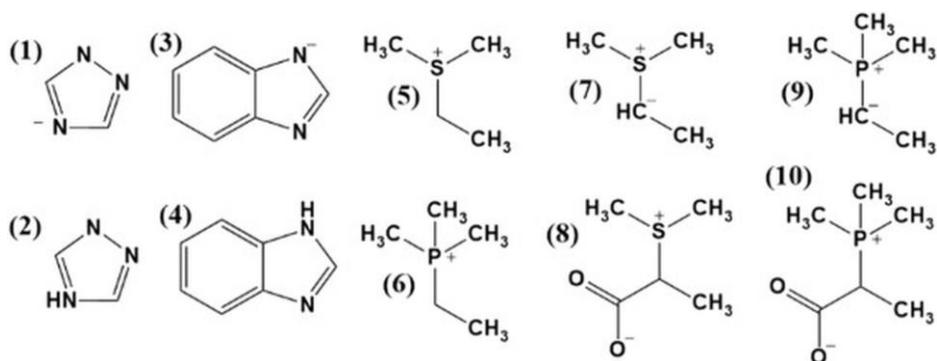


Рис. 2 Фосфониевые ионные жидкости с апротонными гетероциклическими анионами для хемосорбции CO_2 . Воспроизведено из авторского “open-access” источника [51].

Отделение CO_2 от прочих газов осуществляется жидкими мембранами, которые являются тонкими слоями жидкости. Из-за разной силы связывания различных газов жидкие мембраны избирательно пропускают CO_2 , но задерживают другие. Этот слой жидкости может быть заключен между двумя газопроницаемыми мембранами или нанесен на пористую подложку [52-54]. В отличие от традиционных методов разделения газов, таких как криогенная дистилляция, жидкие мембраны требуют меньше энергии. Более того, мембранные системы обычно более компактны, чем другие технологии разделения газов. В поддерживаемой жидкой мембране жидкая фаза удерживается в порах пористой подложки. В случае эмульсионной имплементации, жидкая фаза диспергирована в виде эмульсии по другой жидкости. Данная технология применяется при очистке природного газа, связывании CO_2 из дымовых отходов, при разделении газов – CO_2 , H_2S , N_2 – в нефтехимической промышленности [42,55-58]. Исследование ЛПЭ сорбента, прибывающего в прямом контакте с газом-загрязнителем, является наиболее

очевидным приложением концепции ЛПЭ. То же самое без оговорок относится и к решению задач конкурентной абсорбции. Знание параметров соответствующей ЛПЭ кардинально изменяет скорость дизайна нового материала, хотя и нуждается в экспериментальной верификации.

ЛПЭ может оказать большую поддержку при синтезе полимерных мембран, в которых целенаправленно комбинируются наиболее успешные структурные паттерны для ускорения кинетики абсорбции CO_2 и увеличения емкости сорбента. Понимание активационных барьеров процесса и специфики стерических факторов позволяет предлагать наиболее перспективные дизайны новых сорбентов.

Микроводоросли, такие как хлорелла и спирулина, способны поглощать CO_2 в процессе фотосинтеза [59]. Это экологически чистый и устойчивый способ улавливания CO_2 , который может быть использован для производства биотоплива и других ценных продуктов. Некоторые ферменты, например, карбоангидраза, могут катализировать реакцию гидратации CO_2 , превращая его в бикарбонат. Этот подход может быть использован для создания биологических систем улавливания CO_2 [59].

В контексте газовой сорбции твердым или жидким материалом ЛПЭ определяет взаимодействие молекулы CO_2 с поверхностью сорбента [60-63]. В тех случаях, когда происходит фиксация CO_2 всем объемом сорбента, сложность анализа ЛПЭ существенно увеличивается, поскольку увеличивается количество вовлеченных в рассмотрение размерностей ландшафта. Например, минимумы на ЛПЭ соответствуют стабильным состояниям сорбированной молекулы, а глубина минимума характеризует энергию ее связывания с сорбатом. Барьеры на ЛПЭ определяют кинетику сорбции и десорбции, указывая на относительную простоту или сложность активации данных процессов. Сравнение активационных барьеров, присутствующих на ЛПЭ позволяет исследователю понять, по какому микроскопическому сценарию будут развиваться индуцированные в системе

физические и химические процессы [15,27-28,64-65]. Следует обратить внимание, что любая ЛПЭ включает информацию о большом количестве сценариев поведения, однако лишь самые низкоэнергетические из них получают проекцию в реальном мире. В системах, содержащихся при высоких температурах и давлениях, вероятности высокоэнергетических и низкоэнергетических сценариев выравниваются, поскольку ограничивающая роль активационных барьеров на ЛПЭ нивелируется [66-68].

ЛПЭ сорбента определяется химическим составом и структурой его поверхности. Ключевыми факторами, влияющими на ЛПЭ, являются следующие. Химическая природа адсорбционных центров определяет межмолекулярные взаимодействия сорбента и сорбата. Введение функциональных групп, способных к специфическому взаимодействию с CO_2 , позволяет увеличить энергию связи и селективность адсорбции (рис. 3). Например, аминовые группы, гидроксильные группы, карбоксильные группы демонстрируют относительно сильное электростатическое взаимодействие с молекулами связываемого газа [69-71]. Это повышает энтальпийный выигрыш в приложениях абсорбции и адсорбции жидкими и твердыми пористыми материалами. Пористость и удельная поверхность сорбента оказывает положительное влияние на их сорбционную емкость CO_2 . В то же время такие характеристики сорбента могут ухудшать кинетику сорбции и десорбции. Проявление данного эффекта следует ожидать в случае наличия в образце пористого сорбента труднодоступных для частиц сорбата «карманов». Корректный дизайн иерархических пористых структур является первостепенной задачей применения концепции ЛПЭ. Развитая пористая структура с высокой удельной поверхностью обеспечивает большое количество сорбционных центров и, следовательно, высокую сорбционную емкость материала [5,71-75].

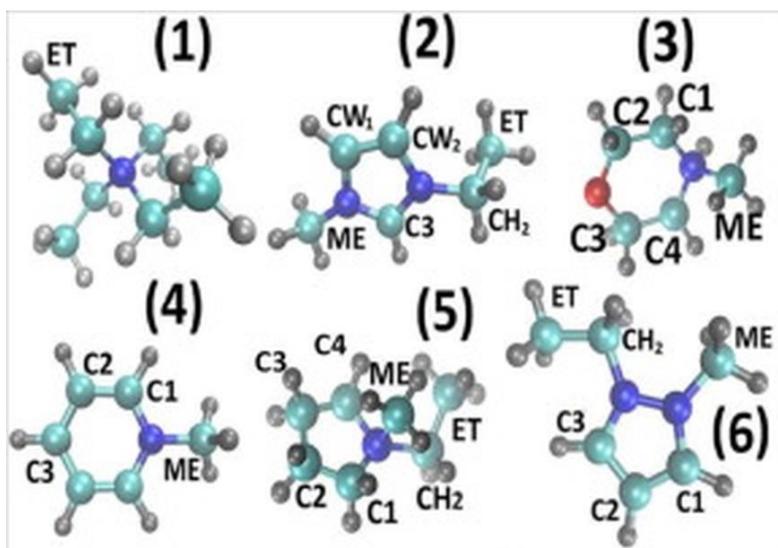


Рис. 3. Использование аминированных катионов, представляющих различные семейства ионных жидкостей для хемосорбции CO_2 . Термодинамическое моделирование на базе концепции ЛПЭ. Воспроизведено из авторского источника [76] с разрешения Элзевир. Copyright Elsevier 2024.

Достижение идеального соответствия между диаметром пор в синтезированном материале и эффективным диаметром молекулы CO_2 видится сверхзадачей для текущей химической нанотехнологии. Осязаемые успехи в контролируемом производстве пор строго требуемого диаметра могли бы принципиально изменить ситуацию с адсорбцией парниковых газов. Таковыми принято считать (в порядке негативного влияния на атмосферу планеты) водяной пар, CO_2 , метан, озон и закись азота. Несложно увидеть схожесть в размерах молекул самых вредоносных парниковых газов. Наличие дешевого способа синтезировать материал произвольного химического состава, обладающего значительным количеством пор с эффективным диаметром около 0.5 nm, могло бы вывести текущее состояние данной области исследований на новый уровень. Даже если бы такой наноматериал и не обеспечивал желаемую селективность по отношению к диазоту и дикислороду, он бы с легкостью улавливал вредные выбросы на производствах.

В настоящий момент считается, что эффективная адсорбция CO_2 требует микропор (менее 2 нм), обеспечивающих достаточно сильное взаимодействие с CO_2 . В свою очередь мезопоры, 2-50 нм, удовлетворяют требованию быстрого транспорта молекул CO_2 к адсорбционным центрам. Морфология поверхности – например, наличие дефектов, шероховатость – может влиять на доступность адсорбционных центров и кинетику адсорбции [77-80].

Введение функциональных групп в поверхность сорбента является одним из наиболее эффективных способов модификации ЛПЭ в сторону ее сродства к CO_2 . Как основания Льюиса, амины образуют химические связи с CO_2 , что приводит к значительной энергии хемосорбции. Несмотря на это реакция аминифункционализованного материала с CO_2 является обратимой [16]. В рамках разработки новых сорбентов важно учитывать энергию сорбции ввиду дальнейшей необходимости инициировать десорбцию CO_2 и проводить регенерацию сорбента [81-84].

Гидроксильные группы образуют лишь водородные связи с CO_2 . Этим обеспечивается умеренная энергия адсорбции газа и, соответственно, более дешевая десорбция. В свою очередь, карбоксильные группы также способны к образованию водородных связей с CO_2 и могут участвовать в достаточно сильном, по меркам процессов физисорбции, ионном взаимодействии. ЛПЭ напрямую отражает данные нековалентные взаимодействия и делает поиск оптимальных структурных параметров более рациональным. Дальнейшая химическая декорация сорбента способна добавить минорные эффекты в ЛПЭ.

Повторим, что, помимо наличия в составе сорбента молекулярных фрагментов со свойствами оснований Льюиса [16], независимым фактором, стимулирующим сорбционную емкость, следует считать иерархическую пористую структуру. При нахождении в очень узкой поре молекула CO_2 притягивается лондоновскими силами одновременно ко всем ее стенкам. Благодаря этому энтальпия адсорбции увеличивается более чем вдвое по сравнению с упомянутыми выше двухнанометровыми порами. Развитая

пористая структура с высокой удельной поверхностью является важным фактором для эффективной адсорбции CO₂.

Активированные угли обладают желаемой исследователями высокой удельной поверхностью и относительно регулируемой пористой структурой. Такие углеродные материалы обладают высокой реакционной способностью, т.е. легко могут быть функционализированы карбоксильными, гидроксильными или аминными группами [85-86]. Например, могут быть применены хорошо исследованные ранее окисленные образцы графита и графена, которые также преимущественно содержат sp²-гибридизированные атомы углерода [86]. Активированный уголь определенно представляет собой достойную стартовую платформу для усовершенствования сорбентов CO₂. Концепция ЛПЭ оказывает помощь в сравнении термодинамического эффекта в случае разных типов декорации исходного углеродного материала.

Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты, обладающие также достаточно упорядоченной пористой структурой [87-90]. Размер пор и химический состав цеолитов можно до известной степени варьировать химическими методами для оптимизации адсорбционных свойств [89-90]. Термодинамическая устойчивость данной группы сорбционных материалов способствует их масштабному применению в экологических технологиях [91-93].

Аналогично, металл-органические каркасы (MOF) представляют собой новый класс пористых материалов с высокой удельной поверхностью и регулируемой структурой [71]. Исследовательский интерес к MOF в контексте сорбции CO₂ обусловлен, прежде всего, их структурным разнообразием и подходящими размерами пор [94-97]. Более того, видится несложным использовать активные центры MOF для интеркаляции дополнительных активных центров сорбции. Полноценное исследование ЛПЭ MOF всё еще не было проведено, несмотря на множество локальных задач в этой сфере, решенных с помощью DFT [98-99]. ЛПЭ необходим для понимания

предельных емкостей структур MOF по отношению к парниковым газам. Практические сложности анализа ЛПЭ для различных структур MOF состоят в слишком большом размере элементарных ячеек этих периодических структур [71], чтобы можно было провести полноценный сэмплинг ЛПЭ методами DFT с базисным набором из плоских волн.

Дизайн композитных материалов, сочетающих в себе свойства различных компонентов с индивидуальными адсорбционными свойствами, позволяет достичь синергетического эффекта и улучшить адсорбционные характеристики нового решения [16,76,100-102]. Композиты на основе углеродных материалов привлекают первостепенное внимание в данном контексте, так как химия углерода крайне разнообразна, а техники ее реализации неплохо задокументированы по состоянию на сегодняшний день. Введение наночастиц оксидов металлов в углеродную матрицу позволяет увеличить энергию связи полученного таким образом нового сорбирующего материала с CO_2 . Аналогичным образом могут быть получены усовершенствованные композитные материалы на основе MOF [71,103-104]. Комбинации MOF с полимерами демонстрируют улучшенные механические свойства и термодинамическую стабильность сорбента. Гибкие цепи полимера в силу совпадения размеров способны частично проникать в поры MOF. Таким образом, достигаются более совершенные варианты упаковки атомов. При этом полимер содержит важные для сорбции CO_2 группы, полученный материал имеет смысл рассматривать для связывания газа. Комбинированный эффект от сочетания микропор и функциональных групп может быть достаточно большим в контексте практического применения композитного материала.

Комбинирование углеродных нанотрубок с различными веществами позволяет создавать сорбенты с высокими адсорбционными емкостями и хорошей регенерируемостью [60,66]. В свою очередь, цеолиты позволяют достичь высокой селективности по CO_2 , однако лишь при условии

правильного подбора иерархии пор, которые термодинамически способствуют удерживанию именно этого газа. Обращаем внимание, что размер пор и разброс значений их диаметров в материалах, основанных на соединениях кремния, в большинстве случаев существенно больше по сравнению с углеродными материалами. В свою очередь, приготовление цеолитов к задачам адсорбции зачастую обходится дешевле и может оказываться более релевантным решением для крупных технологических приложений.

Недавно авторами настоящего обзора была с помощью молекулярного моделирования доказана работоспособность метода электрохимического улавливания CO_2 , в котором адсорбентом является заряженный углеродный катод [105]. Дело в том, что при подаче напряжения на катод углеродная структура, составляющая его, получает дополнительные заполненные π -орбитали. Благодаря этому углерод частично приобретает химические свойства азота. Происходит реакция нуклеофильного присоединения с образованием ковалентной связи углерод (сорбент)-углерод(CO_2) [106].

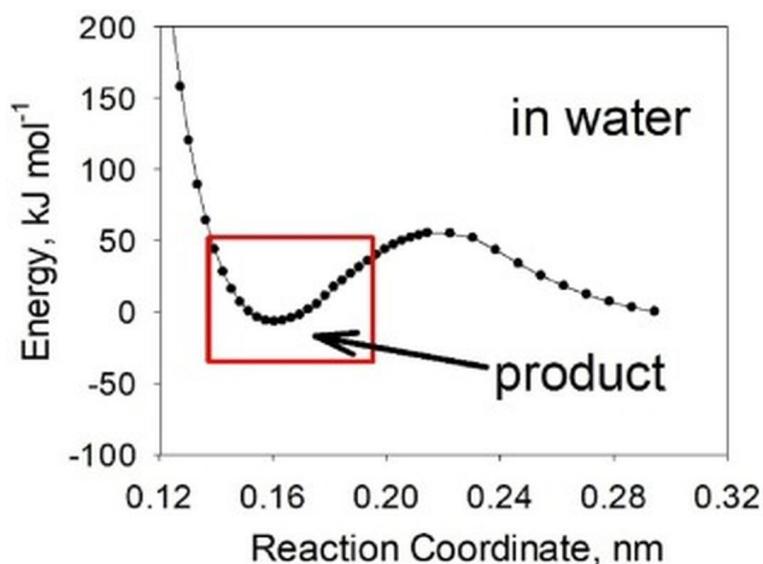


Рис. 4. Одно из измерений ЛПЭ, линейное расстояние между атомом углерода CO_2 и атомом углерода положительно заряженного графитового слоя, характеризующее электрохимическую хемосорбцию CO_2 на графитовом

катоде. Воспроизведено из авторского источника [105] с разрешения Элзевир. Copyright Elsevier 2024.

Согласно рассчитанным участкам ЛПЭ, данная связь является кинетически стабильной вплоть до отключения катода от источника тока [105]. Разработанный сорбент может быть использован в твердом состоянии. Таким образом, к энергии физисорбции за счет лондоновского взаимодействия со стенками пор, добавляется более значительная энергия хемосорбции. Вероятно, возможна и переформулировка метода, при которой наноорганизованный углерод (графен, нанотрубка, графит) диспергированы в некотором подходящем растворителе, поддерживающем эксфолиацию [16]. Поскольку электрохимическая адсорбция опирается на электрический источник энергии, а на химический, как более традиционные методы улавливания CO₂, его имплементация и масштабирование видятся более эффективными [105].

Выводы

Итого, мы рассмотрели все заслуживающие внимания химические соединения и материалы, позволяющие ожидать усовершенствования сорбентов CO₂, и отметили применимость концепции ЛПЭ к заданным целям. Все обсужденные перспективные материалы следует разделить на три группы. К-первым относится технология аминовой промывки связанные с ней решения, в которых центром хемосорбции выступает та же аминогруппа, прицепленная к жидкому носителю, например, катиону ионной жидкости [102]. Вторая группа объединяет твердые пористые материалы со сложной иерархической структурой пор на основе углерода, кремния или MOF [99,107]. Третья группа включает сочетания структурных фрагментов, принадлежащих первой и второй группам, перекомбинированные в единый материал. Например, обширная поверхность активированного угля,

декорированная аминогруппами [16], решает проблему летучести сорбента в случае классической аминовой промывки [40].

Концепция ЛПЭ предоставляет мощный инструмент для рационального проектирования пористых сорбентов CO_2 . Дальнейшее развитие этого направления связано с систематизацией дизайна новых материалов, обладающих заданными свойствами. Использование нанотехнологий и композитных материалов открывает широкие возможности для дальнейшего создания высокоэффективных сорбентов CO_2 . Применение более точных квантово-химических методов и разработка новых экспериментальных техник позволит более аккуратно выяснять типы взаимодействия CO_2 с сорбентами в зависимости от специфики и назначения сорбции [16].

ЛПЭ – важный инструмент теоретического и модельного исследования веществ и материалов. Введение такового в рабочую программу материаловедческой исследовательской группы позволяет вовлечь в сферу рассмотрения потенциальную энергию как физическое свойство на атомарном уровне. В то же время экспериментальное исследование материала, хоть и позволяет получать косвенные энергетические дескрипторы, не может сравниться по пространственному разрешению предоставляемых микроскопических результатах. Даже интерпретация новых типов электронной микроскопии в известной степени опирается на моделирование ЛПЭ. Как убедительно показано в настоящем обзоре, специфические черты ЛПЭ могут быть поставлены в соответствие макроскопическим свойствам материала или процесса.

Технологическая оптимизация параметров процессов сорбции и десорбции позволит в перспективе повысить эффективность и экономичность процесса улавливания CO_2 . На данный момент наша экспертная позиция сводится к предпочтению микропористых кремниевых и углеродных материалов, а так же MOF подходящего элементного состава для форсирования электростатического взаимодействия между сорбентом и

сорбатом [98-99]. Обсуждая конкурирующие материаловедческие решения необходимо понимать, что побеждающая технология практически всегда характеризуется дешевизной. Разработка коммерчески успешных методов для получения узких пор с малым разбросом диаметров должна быть поставлена во главу угла.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии финансовых и профессиональных интересов или связей, которые бы могли повлиять на анализ интерпретируемых результатов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.** Combating Global Warming: Moderating Carbon Dioxide Concentration in the Earth's Atmosphere through Robust Design of Novel Scavengers. LAP LAMBERT Academic Publishing, **2018**, 164 pages. isbn: 9786137327098.
- [2] **Dunstan, M. T.; Donat, F.; Bork, A. H.; Grey, C. P.; Müller, C. R.**, CO₂ Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects, Mechanistic Insights, and Recent Advances // *Chem Rev*, 121 (20) (2021) 12681-12745. 10.1021/acs.chemrev.1c00100.
- [3] **Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I.**, Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte // *Chem Rev*, 119 (12) (2019) 7610-7672. 10.1021/acs.chemrev.8b00705.
- [4] **Li, X.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Chen, X.**, Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels // *Chem Rev*, 119 (6) (2019) 3962-4179. 10.1021/acs.chemrev.8b00400.
- [5] **Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; Albahily, K.; Vinu, A.**, Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion // *Chem Soc Rev*, 49 (13) (2020) 4360-4404. 10.1039/d0cs00075b.
- [6] **Song, K. S.; Fritz, P. W.; Coskun, A.**, Porous organic polymers for CO₂ capture, separation and conversion // *Chem Soc Rev*, 51 (23) (2022) 9831-9852. 10.1039/d2cs00727d.

- [7] **Chaban, V. V.; Prezhdo, O. V.**, Ionic and molecular liquids: Working together for robust engineering // *J Phys Chem Lett*, 4 (9) (2013) 1423-1431. 10.1021/jz400113y.
- [8] **Park, J.; Jung, J. H.; Jung, K. W.; Gwon, H. J.**, Ab initio potential energy surfaces calculation via restricted Hartree–Fock for molecular dynamics simulation: a comprehensive review // *J Korean Phys Soc*, 84 (7) (2024) 550-565. 10.1007/s40042-024-01012-y.
- [9] **He, Z.; Shen, Y.; Wang, C.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Gavaises, M.**, Thermophysical properties of n-dodecane over a wide temperature and pressure range via molecular dynamics simulations with modification methods // *J Mol Liq*, 371 (2023) 121102. 10.1016/j.molliq.2022.121102.
- [10] **Ajili, Y.; Quintas-Sánchez, E.; Mehnen, B.; Żuchowski, P. S.; Brzęk, F.; El-Kork, N.; Gacesa, M.; Dawes, R.; Hochlaf, M.**, Theoretical study of the CO₂-O₂ van der Waals complex: potential energy surface and applications // *Phys Chem Chem Phys*, 24 (47) (2022) 28984-28993. 10.1039/d2cp04101d.
- [11] **San Vicente Veliz, J. C.; Koner, D.; Schwilk, M.; Bemish, R. J.; Meuwly, M.**, The C(3P) + O₂(3Σ_g⁻) → CO₂ ↔ CO(1Σ⁺) + O(1D)/O(3P) reaction: thermal and vibrational relaxation rates from 15 K to 20 000 K // *Phys Chem Chem Phys*, 23 (19) (2021) 11251-11263. 10.1039/d1cp01101d.
- [12] **Malloum, A.; Conradie, J.**, Water-ammonia and water-acetonitrile proton transfer free energy // *J Mol Liq*, 318 (2020) 114300. 10.1016/j.molliq.2020.114300.
- [13] **Faria, D. J.; dos Santos, L. M.; Bernard, F. L.; Pinto, I. S.; Chaban, V. V.; Romero, I. P.; Einloft, S.**, The direct synthesis of dimethyl carbonate out of carbon dioxide and methanol is catalyzed by D-metals supported on various matrices // *J Mol Struct*, 1292 (2023) 136110.
- [14] **Duczinski, R.; Polesso, B. B.; Duarte, E.; Bernard, F. L.; Chaban, V. V.; Einloft, S.**, Separation of CO₂/N₂ mixtures by new IL/Acrylic polymer microcapsules designed by a one-step suspension-based polymerization encapsulation process // *J Mol Liq*, 385 (2023) 122394. 10.1016/j.molliq.2023.122394.
- [15] **Chaban, V. V.**, The trialkylsulfonium cation holds promise to capture carbon dioxide: In-silico evidence toward a novel scavenger // *J Mol Liq*, 386 (2023). 10.1016/j.molliq.2023.122525.
- [16] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Extensively amino-functionalized graphene captures carbon dioxide // *Phys Chem Chem Phys*, 24 (42) (2022) 25801-25815. 10.1039/d2cp03235j.
- [17] **Seyyedattar, M.; Ghamartale, A.; Zendehboudi, S.; Butt, S.**, Assessment of CO₂-Oil swelling behavior using molecular dynamics simulation: CO₂ utilization and storage implication // *J Mol Liq*, 379 (2023) 121582. 10.1016/j.molliq.2023.121582.

- [18] **Chen, L.; Zhang, Y.; Ragui, K.; Hou, C.; Zang, J.; Huang, Y.**, Molecular Dynamics Method for Supercritical CO₂ Heat Transfer: A Review // *Energies*, 16 (6) (2023) 2902. 10.3390/en16062902.
- [19] **Zhang, X.; Yang, H.; Huang, T.; Li, J.; Li, P.; Wu, Q.; Wang, Y.; Zhang, P.**, Research progress of molecular dynamics simulation on the formation-decomposition mechanism and stability of CO₂ hydrate in porous media: A review // *Renew Sustainable Energy Rev*, 167 (2022) 112820. 10.1016/j.rser.2022.112820.
- [20] **Sinebaghizadeh, S.; Saptoru, A.; Naeiji, P.; Mohammadi, A. H.**, Molecular dynamics simulations to investigate the effects of organic amines on biogas clathrate hydrate formation // *J Mol Liq*, 382 (2023) 122015. 10.1016/j.molliq.2023.122015.
- [21] **Ghaed-Sharaf, T.; Omidvar, A.**, CO₂ capture with green ionic liquid and deep eutectic solvent: A comparative study // *J Mol Liq*, 383 (2023) 122048. 10.1016/j.molliq.2023.122048.
- [22] **Yuan, L.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhang, J.; Song, Y.**, Molecular dynamics simulation of CO₂-oil miscible fluid distribution and flow within nanopores // *J Mol Liq*, 380 (2023) 121769. 10.1016/j.molliq.2023.121769.
- [23] **Wang, L.; Li, L.; Xu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Chu, T.**, Research on CO₂ capture by imidazolium and alkali metal salt hybrid ionic liquids // *J Mol Liq*, 379 (2023) 121646. 10.1016/j.molliq.2023.121646.
- [24] **Zhang, X.; Huang, T.; Shan, T.; Yuan, Q.; Li, J.; Wu, Q.; Zhang, P.**, A comprehensive review of molecular dynamics simulation on the replacement characteristics and mechanism of CO₂-CH₄ hydrate in porous media systems // *Greenh Gases Sci Technol*, 14 (4) (2024) 695-710. 10.1002/ghg.2292.
- [25] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.; Bernard, F. L.; L, M. D. S.; Einloft, S.**, Chemical similarity of dialkyl carbonates and carbon dioxide opens an avenue for novel greenhouse gas scavengers: cheap recycling and low volatility via experiments and simulations // *Phys Chem Chem Phys*, 25 (13) (2023) 9320-9335. 10.1039/d2cp06089b.
- [26] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Aqueous electrolytes at the charged graphene Surface: Electrode-Electrolyte coupling // *J Mol Liq*, 387 (2023) 122724.
- [27] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, From tetraalkylphosphonium ionic liquids to phosphonium ylides: How the ionic sizes influence carbon dioxide capture? // *J Mol Liq*, 382 (2023) 121948.
- [28] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, How triazole rings capture carbon dioxide: Energy effects and activation barriers // *J Mol Liq*, 378 (2023) 121623.

- [29] **Stewart, J. J. P.; Stewart, A. C.**, A semiempirical method optimized for modeling proteins // *J Mol Model*, 29 (9) (2023) 284. 10.1007/s00894-023-05695-1.
- [30] **Stewart, J. J. P.**, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J Mol Model*, 19 (1) (2013) 1-32. 10.1007/s00894-012-1667-x.
- [31] **Stewart, J. J. P.**, Application of the PM6 method to modeling proteins // *J Mol Model*, 15 (7) (2009) 765-805. 10.1007/s00894-008-0420-y.
- [32] **Stewart, J. J. P.**, Application of the PM6 method to modeling the solid state // *J Mol Model*, 14 (6) (2008) 499-535. 10.1007/s00894-008-0299-7.
- [33] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Solvation of the morpholinium cation in acetonitrile. Effect of an anion // *J Mol Model*, 22 (1) (2016) 1-8 26. 10.1007/s00894-015-2896-6.
- [34] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Sodium-ion electrolytes based on ionic liquids: a role of cation-anion hydrogen bonding // *J Mol Model*, 22 (8) (2016) 172. 10.1007/s00894-016-3042-9.
- [35] **Chaban, V. V.**, Systematic and efficient navigating potential energy surface: Data for silver doped gold clusters // *Data Brief*, 7 (2016) 1321-1326. 10.1016/j.dib.2016.04.014.
- [36] **Faria, D. J.; dos Santos, L. M.; Bernard, F. L.; Pinto, I. S.; Romero, I. P.; Chaban, V. V.; Einloft, S.**, Performance of supported metal catalysts in the dimethyl carbonate production by direct synthesis using CO₂ and methanol // *J CO₂ Util*, 53 (2021) 101721. 10.1016/j.jcou.2021.101721.
- [37] **Vieira, M. O.; Monteiro, W. F.; Neto, B. S.; Ligabue, R.; Chaban, V. V.; Einloft, S.**, Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO₂ Conversion to Propylene Carbonate // *Catal Lett*, 148 (1) (2018) 108-118. 10.1007/s10562-017-2212-4.
- [38] **Bernard, F. L.; Duczinski, R. B.; Rojas, M. F.; Fialho, M. C. C.; Carreño, L. Á.; Chaban, V. V.; Vecchia, F. D.; Einloft, S.**, Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption // *Fuel*, 211 (2018) 76-86. 10.1016/j.fuel.2017.09.057.
- [39] **Bernard, F. L.; Polesso, B. B.; Cobalchini, F. W.; Chaban, V. V.; Do Nascimento, J. F.; Dalla Vecchia, F.; Einloft, S.**, Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture // *Energy Fuels*, 31 (9) (2017) 9840-9849. 10.1021/acs.energyfuels.7b02027.
- [40] **Bernard, F. L.; Dalla Vecchia, F.; Rojas, M. F.; Ligabue, R.; Vieira, M. O.; Costa, E. M.; Chaban, V. V.; Einloft, S.**, Anticorrosion Protection by Amine-Ionic Liquid Mixtures:

Experiments and Simulations // *J Chem Eng Data*, 61 (5) (2016) 1803-1810.
10.1021/acs.jced.5b00996.

[41] **Baldissera, A. F.; Schütz, M. K.; dos Santos, L. M.; Vecchia, F. D.; Seferin, M.; Ligabue, R.; Costa, E. M.; Chaban, V. V.; Menezes, S. C.; Einloft, S.**, Epoxy resin-cement paste composite for wellbores: Evaluation of chemical degradation fostered carbon dioxide // *Greenh Gases Sci Technol*, 7 (6) (2017) 1065-1079. 10.1002/ghg.1700.

[42] **Huang, X.; Yu, X.; Li, X.; Wei, H.; Han, D.; Lin, W.**, A review of the flow characteristics of shale oil and the microscopic mechanism of CO₂ flooding by molecular dynamics simulation // *Front Earth Sci*, 12 (2024) 1401947. 10.3389/feart.2024.1401947.

[43] **Jing, X.; Luo, Q.; Cui, X.; Wang, Q.; Liu, Y.; Fu, Z.**, Molecular dynamics simulation of CO₂ hydrate growth in salt water // *J Mol Liq*, 366 (2022) 120237. 10.1016/j.molliq.2022.120237.

[44] **Zhang, L.; Lu, X.; Liu, X.; Li, Q.; Cheng, Y.; Hou, Q.**, Molecular dynamics simulation of CO₂-switchable surfactant regulated reversible emulsification/demulsification processes of a dodecane-saline system // *Phys Chem Chem Phys*, 22 (41) (2020) 23574-23585. 10.1039/d0cp03904g.

[45] **Moh, D. Y.; Fang, C.; Yin, X.; Qiao, R.**, Interfacial CO₂-mediated nanoscale oil transport: From impediment to enhancement // *Phys Chem Chem Phys*, 22 (40) (2020) 23057-23063. 10.1039/d0cp03930f.

[46] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.; Vorontsov-Velyaminov, P. N.**, A Weakly Coordinating Anion Substantially Enhances Carbon Dioxide Fixation by Calcium and Barium Salts // *Energy Fuels*, 31 (9) (2017) 9668-9674. 10.1021/acs.energyfuels.7b01024.

[47] **Zhai, Z.; Koller, T. M.**, Influence of dissolved argon or carbon dioxide on the viscosity and surface tension of the imidazolium-based ionic liquids [OMIM][PF₆] or [m(PEG₂)₂IM][I] // *J Mol Liq*, 377 (2023) 121491. 10.1016/j.molliq.2023.121491.

[48] **Wang, Y.; Huang, S.; Liu, X.; He, M.**, Thermodynamic model for CO₂ absorption in imidazolium-based ionic liquids using cubic plus association equation of state // *J Mol Liq*, 378 (2023) 121587. 10.1016/j.molliq.2023.121587.

[49] **Tiwari, S. C.; Pant, K. K.; Upadhyayula, S.**, Energy efficient CO₂ capture in dual functionalized ionic liquids and N-methyldiethanolamine solvent blend system at elevated pressures: Interaction mechanism and heat duties // *J Mol Liq*, 383 (2023) 122109. 10.1016/j.molliq.2023.122109.

[50] **Ai, N.; Huang, X.; Zhou, C.; Lou, F.; Wang, Q.; Zhang, J.; Ren, J.**, Solubility and diffusivity of CO₂ and C₂H₄ in the ionic liquids 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide by tube-in-tube reactor method // *J Mol Liq*, 385 (2023) 122257. 10.1016/j.molliq.2023.122257.

[51] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Unusual polarities of tetraalkylphosphonium and trialkylsulfonium ionic liquids, ylides, and carboxylated zwitterions // *Journal of Ionic Liquids*, 3 (2) (2023) 100068.

[52] **Dong, H.; Wang, Y.; Ding, W.; Qiu, Y.; He, H.**, Accelerated CO₂ preferential permeation using graphene oxide confined ionic liquid membranes for CO₂/H₂ separation // *Sep Purif Technol*, 354 (2025) 129158. 10.1016/j.seppur.2024.129158.

[53] **Niu, Z.; He, N.; Yao, Y.; Ma, A.; Zhang, E.; Cheng, L.; Li, Y.; Lu, X.**, Mixed matrix membranes for gas separations: A review // *Chem Eng J*, 494 (2024) 152912. 10.1016/j.cej.2024.152912.

[54] **Behera, D. K.; Wang, F.; Sengupta, B.; Friedman, K.; Li, S.; Yu, M.**, A facilitated transport membrane composed of amine-containing ionic liquid confined in a GO/CNT network for highly efficient carbon capture // *J Membr Sci*, 712 (2024) 123177. 10.1016/j.memsci.2024.123177.

[55] **Yu, G.; Wang, X.; Lv, S.; Wang, B.; Wang, L.; Zhang, J.**, Design of Mg-Ni binary single-atom catalysts for conversion of carbon dioxide to syngas with a wide tunable ratio: Each species doing its own job or working together to win? // *J Colloid Interface Sci*, 671 (2024) 165-174. 10.1016/j.jcis.2024.05.164.

[56] **Xiao, Y.; Xie, F.; Zhang, H. T.; Zhang, M. T.**, Bioinspired Binickel Catalyst for Carbon Dioxide Reduction: The Importance of Metal-ligand Cooperation // *JACS Au*, 4 (3) (2024) 1207-1218. 10.1021/jacsau.4c00047.

[57] **Terholsen, H.; Huerta-Zeron, H. D.; Moller, C.; Junge, H.; Beller, M.; Bornscheuer, U. T.**, Photocatalytic CO(2) Reduction Using CO(2)-Binding Enzymes // *Angew Chem Int Ed Engl*, 63 (16) (2024) e202319313. 10.1002/anie.202319313.

[58] **Radhakrishnan, H.; Gngangbe, S.; Duereh, A.; Iffat Uday, S. U.; Lusi, A.; Hu, H.; Hu, H.; Wright, M. M.; Bai, X.**, Non-equilibrium plasma co-upcycling of waste plastics and CO₂ for carbon-negative oleochemicals // *Green Chem*, 26 (16) (2024) 9156-9175. 10.1039/d4gc02340d.

[59] **Zieliński, M.; Dębowski, M.; Kazimierowicz, J.; Świca, I.**, Microalgal Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Utilization from the European Union Perspective // *Energies*, 16 (3) (2023) 1446.

[60] **Norouzi, A. M.; Elyasi Kojabad, M.; Chapalaghi, M.; Hosseinkhani, A.; Arabloo nareh, A.; Nemati Lay, E.**, Polyester-based polyurethane mixed-matrix membranes incorporating carbon

nanotube-titanium oxide coupled nanohybrid for carbon dioxide capture enhancement: Molecular simulation and experimental study // *J Mol Liq*, 360 (2022) 119540. 10.1016/j.molliq.2022.119540.

[61] **Al-Musawi, T. J.; Rajiv, P.; Mengelizadeh, N.; Sadat Arghavan, F.; Balarak, D.**, Photocatalytic efficiency of CuNiFe₂O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes as a novel photocatalyst for ampicillin degradation // *J Mol Liq*, 337 (2021) 116470. 10.1016/j.molliq.2021.116470.

[62] Wang, L.; Long, R.; Prezhd, O. V., Time-domain Ab initio modeling of photoinduced dynamics at nanoscale interfaces. In *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews Inc.: 2015; Vol. 66, pp 549-579.

[63] **Kim, D. Y.; Yang, C. M.; Noguchi, H.; Yamamoto, M.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.**, Enhancement of H₂ and CH₄ adsorptivities of single wall carbon nanotubes produced by mixed acid treatment // *Carbon*, 46 (4) (2008) 611-617. 10.1016/j.carbon.2008.01.008.

[64] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.; dos Santos, L. M.; Einloft, S.**, Sodium chloride catalyzes valorization of carbon dioxide into dimethyl carbonate // *J Mol Liq*, (2023) 123743.

[65] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Shorter-chained trialkylsulfonium cations are preferable as admixtures to lithium-ion and sodium-ion electrolytes in acetonitrile // *J Mol Liq*, 385 (2023) 122399. 10.1016/j.molliq.2023.122399.

[66] **Ross, N. S.; Ganesh, M.; Ananth, M. B. J.; Kumar, M.; Rai, R.; Gupta, M. K.; Korkmaz, M. E.**, Development and potential use of MWCNT suspended in vegetable oil as a cutting fluid in machining of Monel 400 // *J Mol Liq*, 382 (2023) 121853. 10.1016/j.molliq.2023.121853.

[67] **Tian, B.; Dong, K.; Guo, F.; Mao, S.; Bai, J.; Shu, R.; Qian, L.; Liu, Q.**, Catalytic conversion of toluene as a biomass tar model compound using monolithic biochar-based catalysts decorated with carbon nanotubes and graphic carbon covered Co-Ni alloy nanoparticles // *Fuel*, 324 (2022) 124585. 10.1016/j.fuel.2022.124585.

[68] **Chen, L.; Watanabe, T.; Kanoh, H.; Hata, K.; Ohba, T.**, Cooperative CO₂ adsorption promotes high CO₂ adsorption density over wide optimal nanopore range // *Adsorption Sci Technol*, 36 (1-2) (2018) 625-639. 10.1177/0263617417713573.

[69] **Zhang, J.; Zhang, K.; Hao, X.; Wan, T.; Yan, Y.**, Molecular insights into the CO₂ separation mechanism of GO supported deep eutectic solvent membrane // *J Mol Liq*, 366 (2022) 120248. 10.1016/j.molliq.2022.120248.

[70] **Sun, C.; Xuan, Y.; Zhang, K.**, A multi-process model for the photocatalytic reduction of CO₂ // *Phys Chem Chem Phys*, 24 (36) (2022) 22231-22240. 10.1039/d2cp03798j.

- [71] **Eskandari, M.; Shahbazi, N.; Marcos, A. V.; Malekfar, R.; Taboada, P.**, Facile MOF-derived NiCo₂O₄/r-GO nanocomposites for electrochemical energy storage applications // *J Mol Liq*, 348 (2022) 118428. 10.1016/j.molliq.2021.118428.
- [72] **Deng, X.; Zhang, Q.; Zhang, Z.; Li, Q.; Liu, X.**, Adsorption and diffusion behavior of CO₂/H₂ mixture in calcite slit pores: A molecular simulation study // *J Mol Liq*, 346 (2022) 118306. 10.1016/j.molliq.2021.118306.
- [73] **de Vrijer, T.; Smets, A. H. M.**, Infrared analysis of catalytic CO₂ reduction in hydrogenated germanium // *Phys Chem Chem Phys*, 24 (17) (2022) 10241-10248. 10.1039/d2cp01054b.
- [74] **Yin, J.; Zhang, J.; Wang, C.; Lv, N.; Jiang, W.; Liu, H.; Li, H.; Zhu, W.; Li, H.; Ji, H.**, Theoretical insights into CO₂/N₂ selectivity of the porous ionic liquids constructed by ion-dipole interactions // *J Mol Liq*, 344 (2021) 117676. 10.1016/j.molliq.2021.117676.
- [75] **Saeed, U.; Laeeq Khan, A.; Amjad Gilani, M.; Roil Bilad, M.; Ullah Khan, A.**, Supported liquid membranes comprising of choline chloride based deep eutectic solvents for CO₂ capture: Influence of organic acids as hydrogen bond donor // *J Mol Liq*, 335 (2021) 116155. 10.1016/j.molliq.2021.116155.
- [76] **Andreeva, N. A.; Chaban, V. V.**, Amino-functionalized ionic liquids as carbon dioxide scavengers. Ab initio thermodynamics for chemisorption // *J Chem Thermodyn*, 103 (2016) 1-6. 10.1016/j.jct.2016.07.045.
- [77] **Sun, C.; Luo, K.; Zhou, R.; Bai, B.**, Theoretical description of molecular permeation via surface diffusion through graphene nanopores // *Phys Chem Chem Phys*, 23 (12) (2021) 7057-7065. 10.1039/d0cp05629d.
- [78] **Li, W.; Wang, K.; Zhan, G.; Huang, J.; Li, Q.**, Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether over Tandem Catalysts Based on Biotemplated Hierarchical ZSM-5 and Pd/ZnO // *ACS Sustainable Chem Eng*, 8 (37) (2020) 14058-14070. 10.1021/acssuschemeng.0c04399.
- [79] **Fan, P.; Qiu, X.; Shah, F. U.; Ji, Q.; An, R.**, The effect of nanoscale friction of mesoporous carbon supported ionic liquids on the mass transfer of CO₂ adsorption // *Phys Chem Chem Phys*, 22 (3) (2020) 1097-1106. 10.1039/c9cp05900h.
- [80] **Duczinski, R.; Polesso, B. B.; Bernard, F. L.; Ferrari, H. Z.; Almeida, P. L.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J.; Menezes, S.; Einloft, S.**, Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica // *J Environ Chem Eng*, 8 (3) (2020) 103740. 10.1016/j.jece.2020.103740.

- [81] **Liu, Y.; Li, H.; Tang, Z.; Liu, H.; Zhou, M.; Xing, X.; Guo, D.; Fei, W.**, Preliminary quantitative study on solvent functional groups promoting CO₂ absorption // *J Mol Liq*, 349 (2022) 118449. 10.1016/j.molliq.2021.118449.
- [82] **Kumar Prajapati, A.; Kumar Mondal, M.**, Green synthesis of Fe₃O₄-onion peel biochar nanocomposites for adsorption of Cr(VI), methylene blue and congo red dye from aqueous solutions // *J Mol Liq*, 349 (2022) 118161. 10.1016/j.molliq.2021.118161.
- [83] **Fang, T.; Meng, X.; Zhou, G.; Jiang, K.; Liu, X.**, CO₂ separation of membranes consisting of Mxene/ILs with X: A perspective from molecular dynamics simulation // *J Mol Liq*, 349 (2022) 118099. 10.1016/j.molliq.2021.118099.
- [84] **Ismail, M. C.; Yahya, S.; Raja, P. B.**, Antagonistic effect and performance of CO₂ corrosion inhibitors: Water chemistry and ionic response // *J Mol Liq*, 293 (2019) 111504. 10.1016/j.molliq.2019.111504.
- [85] **Chaban, V. V.; Prezhdo, O. V.**, Synergistic Amination of Graphene: Molecular Dynamics and Thermodynamics // *J Phys Chem Lett*, 6 (21) (2015) 4397-4403. 10.1021/acs.jpcclett.5b02206.
- [86] **Chaban, V. V.; Prezhdo, O. V.**, Structure and energetics of graphene oxide isomers: Ab initio thermodynamic analysis // *Nanoscale*, 7 (40) (2015) 17055-17062. 10.1039/c5nr04647e.
- [87] **Shirke, S.; Chou, F. C.; Wang, Y. Z.; Cheng, P. C.; Chen, S. C.; Lin, Y. C.**, Self-synthesis and performance analysis of a Cu-Fe composite ZSM-5 zeolitic catalyst for NO_x reduction and particulate matter removal using NH₃ SCR // *J Environ Chem Eng*, 12 (2) (2024) 112237. 10.1016/j.jece.2024.112237.
- [88] **Abdul Aziz, S. F. N.; Salleh, A. B.; Normi, Y. M.; Mohammad Latif, M. A.; Alang Ahmad, S. A.**, Bioinspired mp20 mimicking uricase in ZIF-8: Metal ion dependent for controllable activity // *Enzyme Microb Technol*, 178 (2024) 110439. 10.1016/j.enzmictec.2024.110439.
- [89] **Song, J.; Liu, L.; Cai, S.**, Water desalination through FAU zeolite studied by using molecular dynamics simulations // *J Mol Liq*, 380 (2023) 121683. 10.1016/j.molliq.2023.121683.
- [90] **Esteves, L. M.; Ferreira, T. J.; Keba, A.; Esperança, J. M. S. S.; Esteves, I. A. A. C.**, Carbon materials derived from cyano-based IL@ZIF-8 composites for CO₂ sorption separation systems // *Materials Today Sustainability*, 22 (2023) 100353. 10.1016/j.mtsust.2023.100353.
- [91] **Cheng, G.; Li, X.; Li, Z.; Zhao, K.; Zhu, G.**, Deep eutectic solvent-imprinted polymer based on magnetic UiO-66-NH₂ for fast and selective removal of benzydamine hydrochloride in environmental samples // *J Mol Liq*, 375 (2023) 121343. 10.1016/j.molliq.2023.121343.

- [92] **Jin, Y.; Yang, P.; Wang, Y.**, Solvent-free syntheses of aluminophosphate-based zeolites MAPO-5 and their performances in the catalytic combustion of toluene // *Beijing Huagong Daxue Xuebao*, 49 (2) (2022) 24-30. 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.003.
- [93] **Zou, S.; Zhang, M.; Mo, S.; Cheng, H.; Fu, M.; Chen, P.; Chen, L.; Shi, W.; Ye, D.**, Catalytic performance of toluene combustion over pt nanoparticles supported on pore-modified macro-meso-microporous zeolite foam // *Nanomaterials*, 10 (1) (2020) 30. 10.3390/nano10010030.
- [94] **Pan, Y.; Li, H.; Lenertz, M.; Han, Y.; Ugrinov, A.; Kilin, D.; Chen, B.; Yang, Z.**, One-pot synthesis of enzyme@metal-organic material (MOM) biocomposites for enzyme biocatalysis // *Green Chem*, 23 (12) (2021) 4466-4476. 10.1039/d1gc00775k.
- [95] **Moghadam, G.; Abdi, J.; Banisharif, F.; Khataee, A.; Kosari, M.**, Nanoarchitecturing hybridized metal-organic framework/graphene nanosheet for removal of an organic pollutant // *J Mol Liq*, 341 (2021) 117323. 10.1016/j.molliq.2021.117323.
- [96] **Cai, X.; Xu, Y.; An, Q.; Jiang, Y.; Liu, Z.; Xiong, F.; Zou, W.; Zhang, G.; Dai, Y.; Yu, R.; Mai, L.**, MOF derived TiO₂ with reversible magnesium pseudocapacitance for ultralong-life Mg metal batteries // *Chem Eng J*, 418 (2021) 128491. 10.1016/j.cej.2021.128491.
- [97] **Ferreira, T. J.; Vera, A. T.; de Moura, B. A.; Esteves, L. M.; Tariq, M.; Esperança, J. M. S. S.; Esteves, I. A. A. C.**, Paramagnetic Ionic Liquid/Metal Organic Framework Composites for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separations // *Front Chem*, 8 (2020) 590191. 10.3389/fchem.2020.590191.
- [98] **Huang, Z.; Wang, H.; Hong, J.; Zhao, L.**, MOF-derived Fe₂O₃@C-coupled Bi₂MoO₆ heterojunctions for highly efficient Photo-Fenton degradation of tetracycline // *J Mol Liq*, 383 (2023) 122157. 10.1016/j.molliq.2023.122157.
- [99] **Terzopoulou, A.; Palacios-Corella, M.; Franco, C.; Sevim, S.; Dysli, T.; Mushtaq, F.; Romero-Angel, M.; Martí-Gastaldo, C.; Gong, D.; Cai, J.; Chen, X. Z.; Pumera, M.; deMello, A. J.; Nelson, B. J.; Pané, S.; Puigmartí-Luis, J.**, Biotemplating of Metal–Organic Framework Nanocrystals for Applications in Small-Scale Robotics // *Adv Funct Mater*, 32 (13) (2022) 2107421. 10.1002/adfm.202107421.
- [100] **Andreeva, N. A.; Chaban, V. V.**, Electronic and thermodynamic properties of the amino- and carboxamido-functionalized C-60-based fullerenes: Towards non-volatile carbon dioxide scavengers // *J Chem Thermodyn*, 116 (2018) 1-6. 10.1016/j.jct.2017.08.019.
- [101] **Vieira, M. O.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.; do Nascimento, J. F.; Einloft, S.**, Ionic liquids composed of linear amphiphilic anions:

Synthesis, physicochemical characterization, hydrophilicity and interaction with carbon dioxide // J Mol Liq, 241 (2017) 64-73. 10.1016/j.molliq.2017.06.006.

[102] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Amination of Five Families of Room-Temperature Ionic Liquids: Computational Thermodynamics and Vibrational Spectroscopy // J Chem Eng Data, 61 (5) (2016) 1917-1923. 10.1021/acs.jced.6b00111.

[103] **Peng, R.; Guo, Y.; Liu, J.; Wang, H.; Li, Z.; Xuan, X.; Zhao, Y.; Wang, J.**, Liquid phase exfoliation of metal–organic frameworks in aqueous quaternary ammonium hydroxide solution enables highly efficient photocatalytic CO₂ reduction // J Mol Liq, 383 (2023) 122153. 10.1016/j.molliq.2023.122153.

[104] **Shen, Y.; Xu, Z.; Wang, L.; Zhan, Y.**, Hydrogen production from bioinspired methanol reforming at room temperature // Green Chem, 23 (15) (2021) 5618-5624. 10.1039/d1gc01256h.

[105] **Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.**, Cathodic nanoscale carbon chemically captures carbon Dioxide: Computational evidence through hybrid density functional theory // J Mol Liq, 388 (2023) 122843.

[106] **Андреева, Н. А.; Чабан, В. В.**, Сорбция углекислого газа катодным углеродом // Современные технологии и экономика в энергетике, (2023) 131-133.

[107] **Wang, L.; Li, C.; Wang, R.; Lin, Y.; Xiong, K.; Wang, B.; Hao, C.**, The preparation and smart electrorheological behavior of MOF-Ti@PANI core-shell nanoparticles // J Mol Liq, 376 (2023) 121373. 10.1016/j.molliq.2023.121373.